铝含量对自生 TiC_p/2024 复合材料的影响

The Influence of Al Content on the Structure of In-situ TiC_p/2024 Composite

马明臻，曾松岩，周彼德，张二林（哈尔滨工业大学，哈尔滨 150001）
王殿斌，桂满昌，袁广江，吴洁君（北京航空材料研究院，北京 100095）
MA Ming-zhen, ZEN Song-yan, ZHOU Bi-de, ZHANG Er-lin
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)
WANG Dian-bin, GUI Man-chang, YUAN Guang-jiang, WU Jie-jun
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[摘要] 用真空热爆-加压工艺制备了高颗粒含量的 TiC_p/2024 复合材料，通过数据采集器记录了不同铝含量时热爆反应的时间-温度曲线；通过 XRD 分析了 TiC_p/2024 复合材料的相组成；用扫描电镜分析了 TiC_p 的分布和形貌。结果表明：随着 Al 含量的增加，起始反应时间延长，最高反应温度和反应速度降低。当 Al 含量小于 65wt% 时反应生成 TiC_p，当 Al 含量大于 65wt% 时除了反应生成 TiC_p 外，还存在 $TiAl_3$ 相。

[关键词] 复合材料；TiC_p；相组成；反应温度；反应时间
[中图分类号] TB332 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 08-0012-03

Abstract: The TiC_p/2024 Composites with high TiC particle content were produced by vacuum thermal explosion and pressure process. The curves of temperature *vs* time were recorded by data collection instrument. The microstructure of the composites was analyzed by XRD method, and the morphology and distribution of TiC particles were observed by TEM. It is shown that, with increasing Al content, the reaction time is delayed, and the maximum temperature and rate of the reaction synthesis process are reduced. TiC particles are obtained under the condition of less than 65wt% Al. Both TiC particle and $TiAl_3$ compound can be found when Al level is more than 65wt%.

Key words: metal matrix composite; TiCp; phase; reaction temperature; reaction time

热爆反应合成作为原位自生颗粒增强复合材料的制备工艺之一，已被人们广泛应用于 TiC/Al，TiC-NiAl，$TiC-Al_2O_3$ 等复合材料和陶瓷材料制备工艺中，其中以燃烧合成-致密化技术的发展比较迅速，许多人对其进行了大量的研究和报导。到目前为止，已有热爆-加压法（TE-P）、反应热压法（RHP）、反应热等静压法（RHIP）、反应热准静压法（RPHIP）[1]等多种工艺问世，但有关真空热爆-加压（Vacuum Thermal Explosion-Pressing 简称 VTE-P）工艺制备复合材料的报导不多。本工作采用 VTE-P 法制备了致密的自生高颗粒含量 TiC_p/2024 复合材料，研究了不同 Al 含量对真空热爆反应过程及 TiC_p/2024 复合材料相组成和 TiC_p 分布、形貌的影响。

1 试验方法

将 Al，Ti，C 三种粉末按一定的比例混合，装入滚筒混粉机混制 24h，在 150MPa 的压力下压制成 ϕ58mm × (20～120) mm 的圆柱体，装入模具，在自制的热爆反应真空加压装置中加热，用 WRe3-WR25 热电偶通过

[收稿日期] 1998-12-09
[基金项目] 先进复合材料国防科技重点实验室基金资助项目 (97JS 49.4/ HT 0108)

数据采集器与计算机相联记录反应时间和反应温度,用 XRD, SEM 分析和观察了 TiC_p/2024 复合材料的相组成及颗粒的分布。

2 试验结果与分析

2.1 Al 含量对起始反应时间和最高反应温度的影响

图 1 是热爆反应的起始反应时间和最高反应温度随 Al 含量变化的曲线, 数据采集的起始温度为 600℃。由图 1 可知, 当 Al 含量为 45wt% 时, 压制块从 600℃升温至起始反应温度 820℃时大约需要 60s, 从 820℃升至最高反应温度 1700℃时需要 1.5s, 随着 Al 含量的增加, 从 600℃升至起始反应温度的时间延长, 起始反应温度提高而最高反应温度降低。

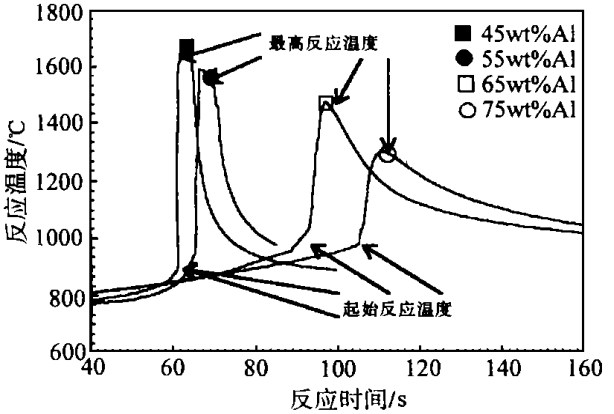

图 1 Al 含量对反应时间和反应温度的影响

Fig. 1 The influence of Al content on the reaction time and temperature

2.2 Al 含量对热爆反应速度的影响

图 2 是 Al 含量对热爆反应速度的影响, 随着 Al 含量的增加, 反应速度下降, 当 Al 含量小于 55wt% 时, 反应速度下降的比较缓慢, 当 Al 含量超过 55wt% 时, 反应速度急剧下降。

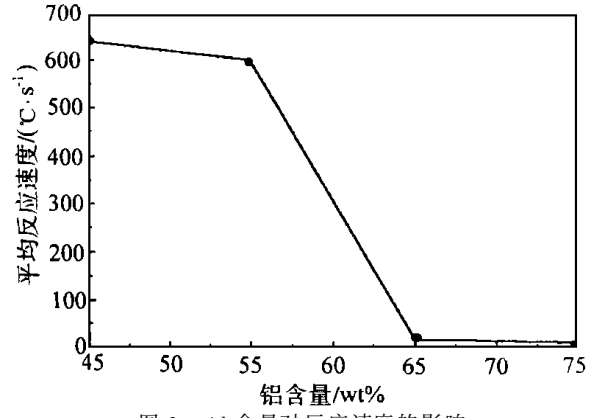

图 2 Al 含量对反应速度的影响

Fig. 2 The influence of Al content on the rate of the reaction

对上述试验结果, 可做如下分析: 当 Al–Ti–C 压制块被加热到 Al 的熔点以上时, 压制块中的 Al 开始熔化, 熔融的 Al 在毛细作用下铺展在 Ti 颗粒和 C 颗粒的表面, 促使 Ti 向 Al 中固溶, 形成 Al–Ti 溶液。当熔化的 Al–Ti 溶液的浓度大于包晶成分 (0.15%) 时, 发生包晶反应, 在 Ti 颗粒周围生成 $TiAl_3$ 并向周围扩散。另一方面, 由于在远离 Ti 颗粒的 Al 液中, Ti 的浓度较低而温度较高, 此处的 $TiAl_3$ 将会分解为 Al 和 Ti, 分解的 Ti 原子由于某种机制通过 Al 液向 C 颗粒扩散, 在颗粒的表面形成一层富 Ti 的 Al–Ti 层, 由于 C, Ti 反应生成 TiC 的自由能低于 $TiAl_3$ 的生成自由能, 所以生成 TiC 的反应优先发生, 生成的 TiC 从 Al 液中析出[2], 并放出大量的热, 使压制块的温度迅速升高 (见图 1) 引起热爆反应。在高温下 Ti 和 C 的固溶、扩散速度加快, Ti 和 C 在 Al–Ti 溶液中进行大规模的相互扩散而反应生成大量的 TiC_P。另一方面, 随着 Al 含量的增加, 反应生成 TiC_P 的量相对减少, 反应的放热量也随之减少[3]。而且 Al 含量的增加在熔化时吸收的热量也增加, 从而导致升至起始反应温度的时间延长、使得起始反应温度升高而最高反应温度降低。同时 Al 含量增加时, Ti 和 C 的摩尔数减少, 加大了 Ti 和 C 的扩散距离, 延长了扩散时间, 也是反应速度降低的主要原因。

2.3 XRD 分析

图 3 是不同 Al 含量热爆反应产物的 XRD 分析结

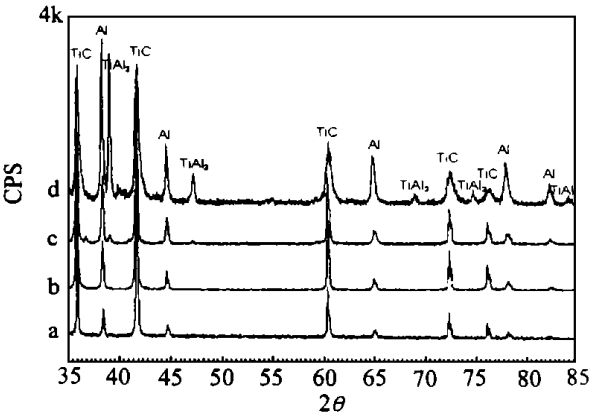

图 3 TiC_P/2024 复合材料的 XRD 分析结果

(a) 45wt% Al; (b) 55wt% Al;
(c) 65wt% Al; (d) 75wt% Al

Fig. 3 The XRD results of TiC_P/2024 composites

(a) 45wt% Al; (b) 55wt% Al;
(c) 65wt% Al; (d) 75wt% Al

果。由图可知，随着 Al 含量的增加，TiC_P 峰逐渐降低，当 Al 含量增加到某个值时，$TiAl_3$ 开始生成，且随着 Al 含量的增加而增加。当 Al 含量为 75wt% 时，如图 3d 所示，出现有 $TiAl_3$ 的衍射峰，而 TiC_P 的衍射峰相对较弱，表明 TiC_P 的生成量逐渐减少。

2.4 TiC_P/2024 复合材料的 SEM 组织

图 4 是 TiC_p/2024 复合材料的 SEM 组织。由图可知，反应生成的 TiC_P 细小圆整，几乎都是近球形颗粒且分布均匀。当 Al 含量低（45wt%）时，反应产物只有 TiC_P，不存在其它反应产物（见图 4a）。随着 Al 含量的增加（大于 65wt% 时），反应产物除了 TiC_P 外，还有另一种反应产物条块状的 $TiAl_3$ 相生成（见图 4d），这与 XRD 的分析结果一致。另外，随着 Al 含量的增加，反应生成的 TiC_P 尺寸明显变小。其原因可以认为：随着

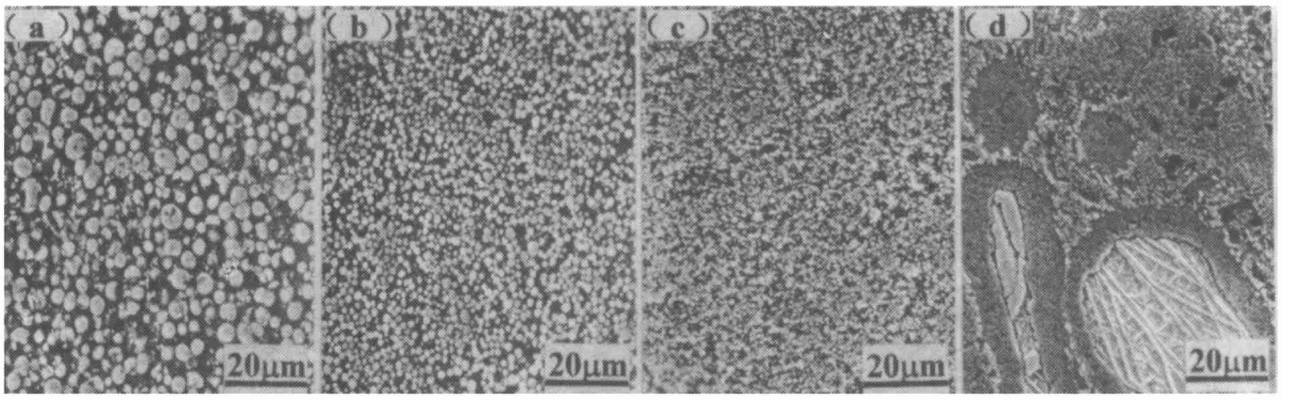

图 4 TiC_P/2024 复合材料的 SEM 组织

(a) 45wt% Al; (b) 55wt% Al; (c) 65wt% Al; (d) 75wt% Al

Fig.4 The microstructure of TiCp/2024 composites

(a) 45wt% Al; (b) 55wt% Al; (c) 65wt% Al; (d) 75wt% Al

Al 含量的增加，Ti，C 的浓度相对降低，在相同形核率的情况下，TiC_P 生长速度慢；而且 Al 含量的增加，反应的最高温度降低，在随后的冷却过程中反应产物的温度很快降低到固液区或固相区，造成 Ti 原子和 C 原子之间的扩散困难，使 TiC_P 的生长速度降低或无法继续再生长，同时，熔融铝相的存在也有抑制 TiC_P 进一步长大的作用。所以随着 Al 含量的增加，作为反应生成物的 TiC_P 颗粒尺寸细小。

3 结论

(1) 铝含量对热爆-真空加压制备高颗粒含量 TiC_P/2024 复合材料的相组成影响甚大，随着 Al 含量的增加，到达起始反应温度的时间延长，最高反应温度降低，反应速度下降。

(2) XRD 与 SEM 分析结果表明：随着 Al 含量的增加，反应生成 TiC_P 的量在减少，当 Al 含量超过 75wt% 时，反应产物除了 TiC_P 外还有 $TiAl_3$ 生成。另外，随着 Al 含量的增加，反应生成 TiC_P 的尺寸变的更加细小。因此，可以通过调整 Al 的含量，控制反应生成 TiC_P 的粒度和尺寸，以期获得 TiC_P 分布均匀，组织致密的自生高颗粒含量 TiC_P/2024 复合材料。

参考文献

[1] 唐清，殷声，赖和怡. 燃烧合成-致密化技术的研究与发展，自蔓延高温合成技术和材料 [M]. 北京：冶金工业出版社，1995.

[2] 张二林，杨波，曾松岩，李庆春，马明臻. Al-Ti-C 系中反应生成 TiC 机理研究 [J]. 材料工程，1998 (2)：3～5.

[3] 曾晓春. 原位反应法制备 Al/TiC_P 复合材料的工艺及组织的研究，哈尔滨工业大学学硕士学位论文 [D]. 1995 (3).

[作者简介] 马明臻（1955-），男，副教授，哈尔滨工业大学材料科学与工程学院铸造专业博士研究生，主要从事金属基复合材料的制备工艺及组织性能方面的研究工作。

联系地址：哈尔滨工业大学材料科学与工程学院铸造教研室 434 信箱（150001）